



エアロゾルデポジションによる 緻密質セラミックス膜の常温形成技術

(一財)ファインセラミックスセンター
材料技術研究所

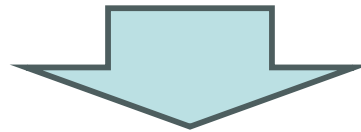
田中 誠

セラミックス膜形成における課題

◆代表的なセラミックコーティング

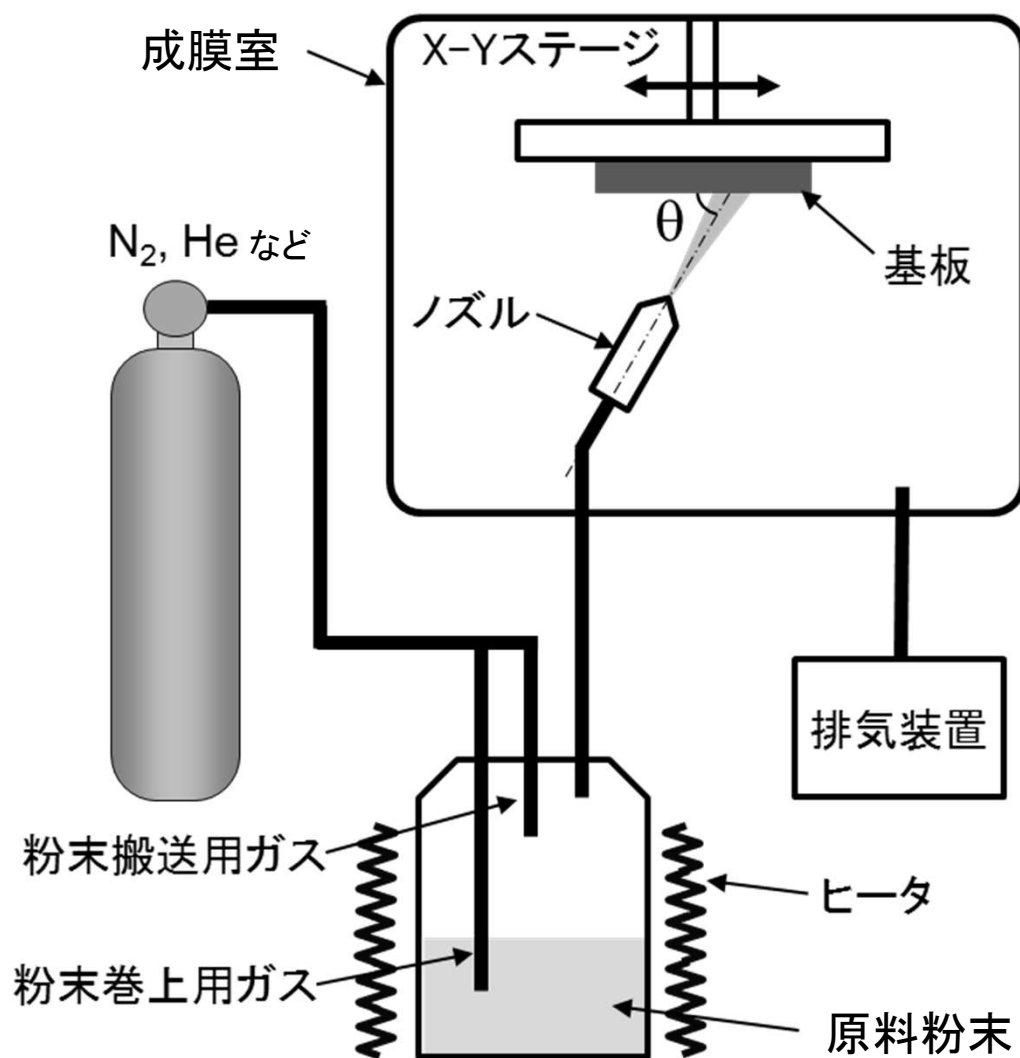
CVD, PVD, 溶射, スパッタ, ゾル-ゲル, etc.

- **熱エネルギーが必要**
- 基板の温度上昇
- 膜／基板の熱膨張の違いによる熱応力発生
- 非晶質膜の形成
- 組成ズレ
- 結晶構造制御が容易ではない



上記課題を解決可能な膜形成技術が求められる

エアロゾルデポジション(AD)法



カーボンニュートラル
にも貢献

AD法の特徴

- 室温で緻密質膜形成
- 耐熱性に劣る基板上に成膜可能
- 使用粉末と同一組成・結晶相の膜

AD膜の用途

- 圧電膜
- 絶縁膜
- 耐プラズマ性膜 など

低真空中で粉末を基板に高速衝突させて膜形成

AD法の歴史

<1980年代>

- 超微粒子のガスデポジション
(林超微粒子プロジェクト)

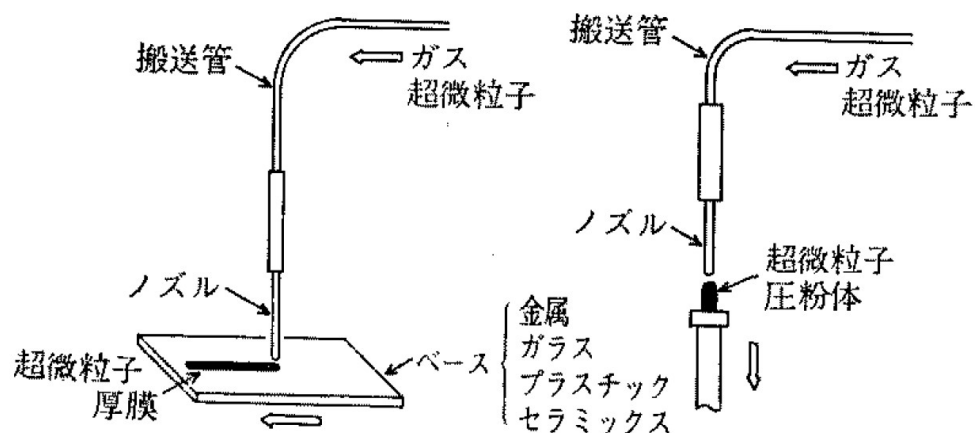


Fig. 1 超微粒子のガス搬送・噴射堆積法の概略図.
C. Hayashi, Oyo buturi, 54 (1985) 687.

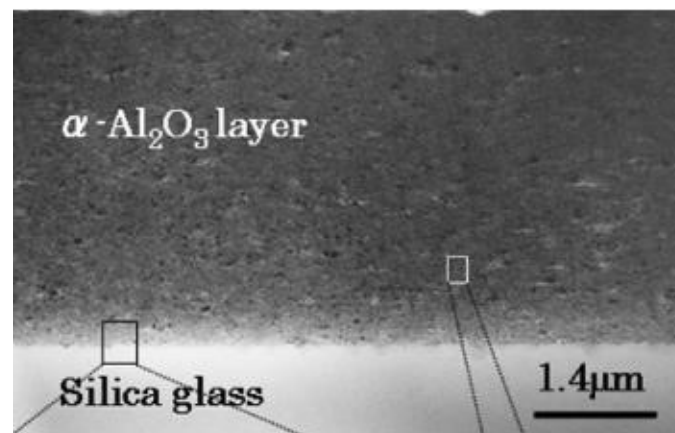
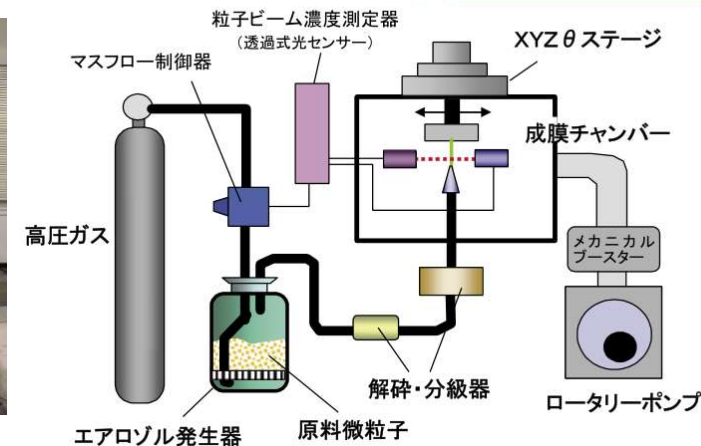
AD法は国内で開発された技術

- ◆ 結晶粒径30nm以下
- ◆ 緻密質
- ◆ 結晶配向はランダム

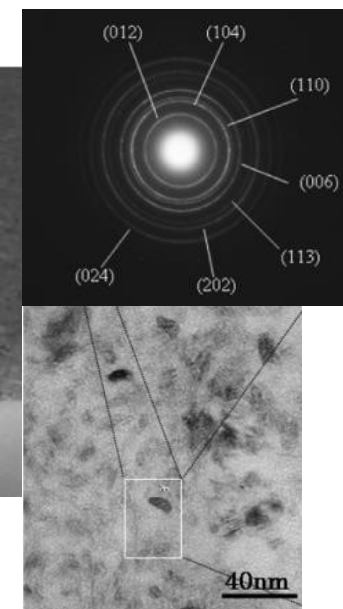
<2000年代>

- エアロゾルデポジション
産総研 明渡Gr.

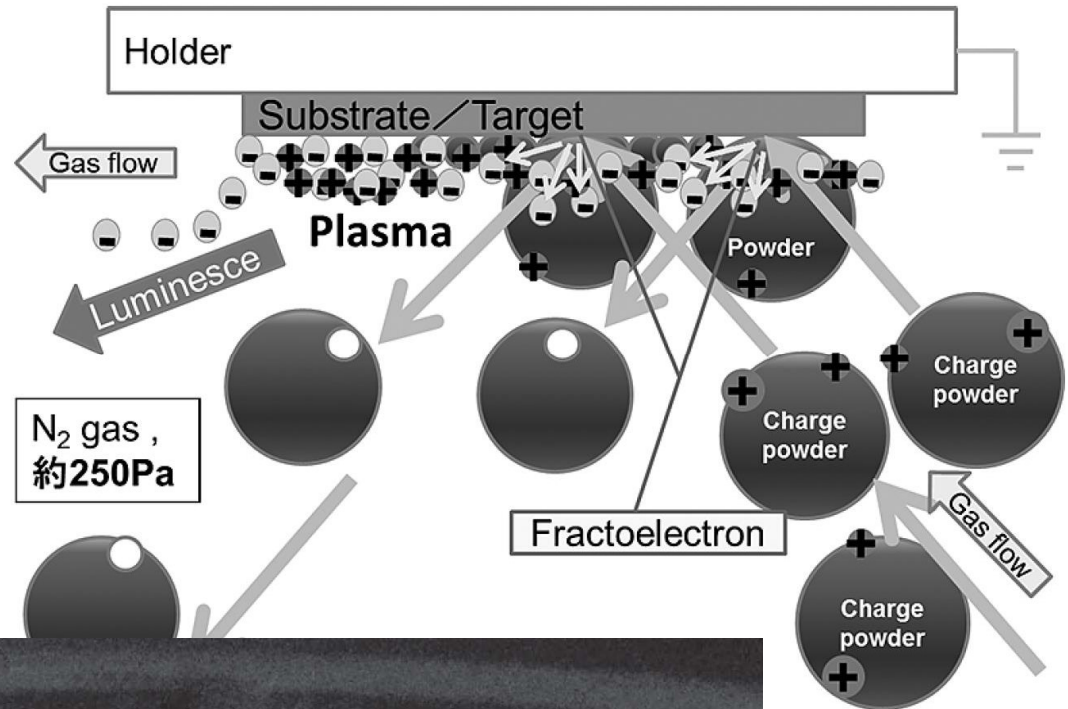
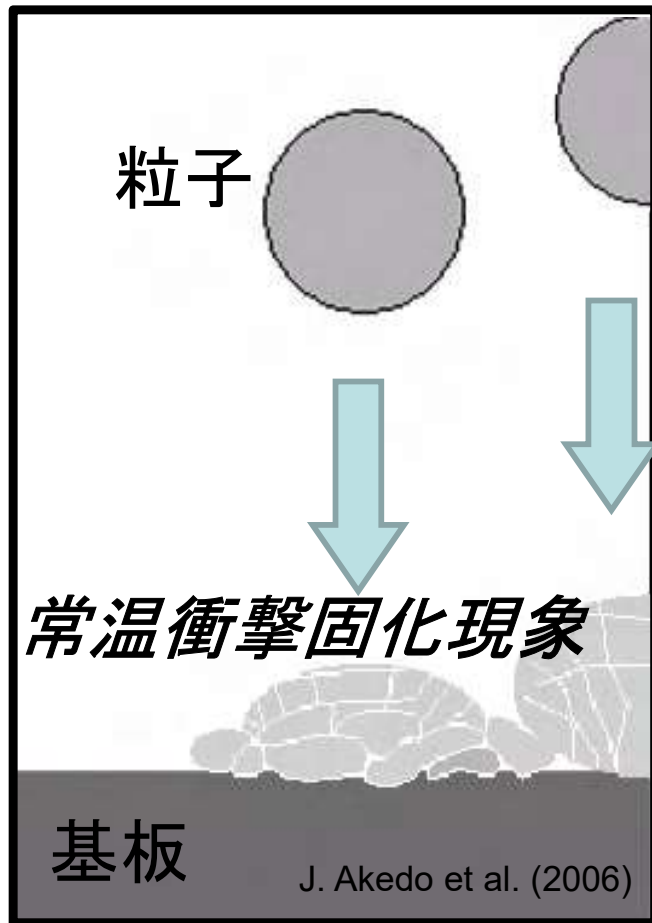
●エアロゾルデポジション法 ➡ 微粒子材料からの出発！



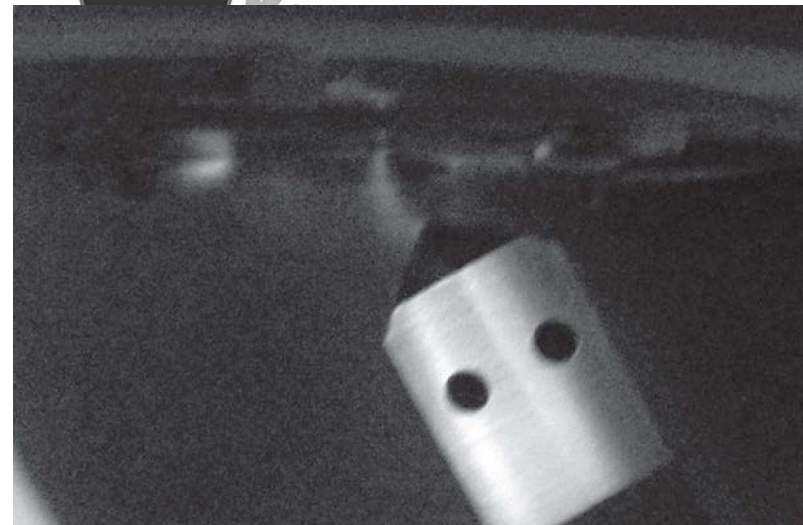
J. Akedo, J. Am. Ceram. Soc.,
89 (2006) 1834.



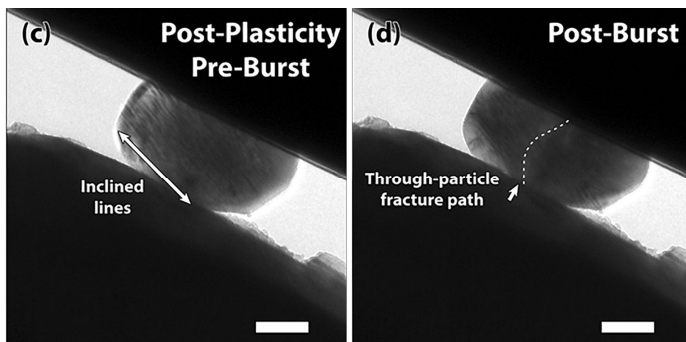
AD法における成膜メカニズム



E. Fuchita et al. (2016)



*塑性変形:
外力を除去しても変形したままで元の形に戻らない変形



- ◆ 粒子の破壊や*塑性変形による成膜
- ◆ プラズマ発光(荷電粒子)による成膜

AD成膜中の動画

下記リンクから視聴できます

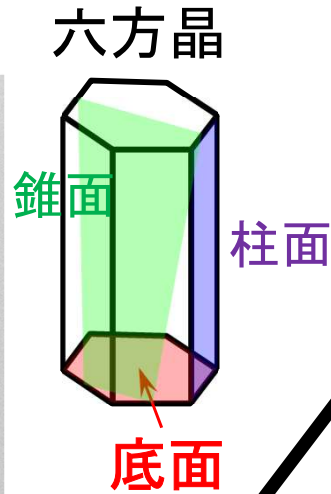
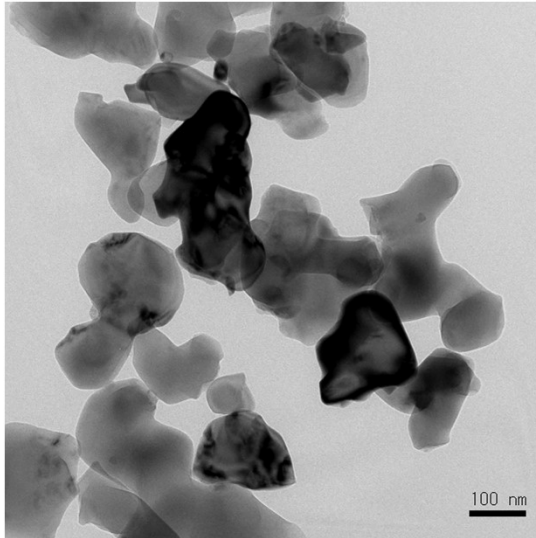
JFCC
WEB見学

<https://www.jfcc.or.jp/introduction/expt2-2.html#video>

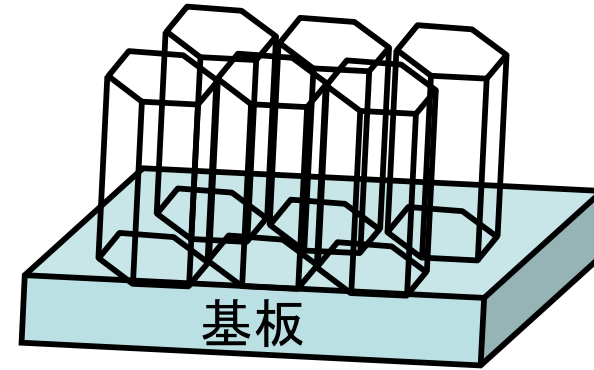
AD法により形成したアルミナ膜

α-アルミナ

原料粒子
(サブミクロン)



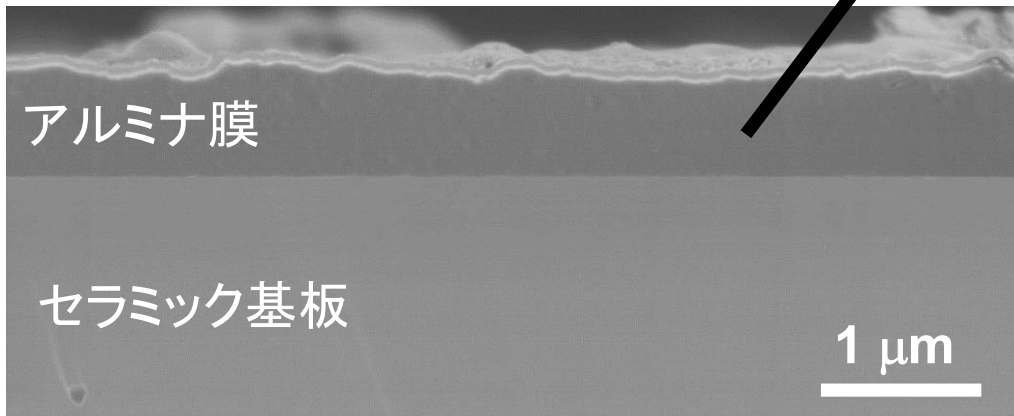
0.2 μm



底面が基板面に平行

M. Hasegawa et al., Mater. Trans., 57 (2016) 1714.
M. Tanaka et al., J. Euro. Ceram. Soc., 37 (2017) 4155.
M. Hasegawa et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 129 (2021) 7.

成膜



表面エネルギー (J/m^2)*

底面	柱面	錐面
1.98	2.56	2.57

*A. Marmier and S.C. Parker, Phys. Rev. B 69 (2004) 115409.

- ・熱力学的に安定
- ・機械的強度優
- ・耐摩耗性優

粒子衝突速度と膜組織の関係

～非公開～

アルミナ膜の断面TEM像

～非公開～

原料粒子の組織と膜の組織

～非公開～

SEM中での粒子圧壊試験

～非公開～

モビリティ関連技術への応用

電池関連材料のAD成膜の研究報告一覧

	Material	Ref.	Comment
Anode	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	227	Full cell setup by AD
		239	91 % of discharge cap. of theoretical cap. (at 0.5C rate), good cap. retention
	Si	237	Carrier gas influence, spot-like gas deposition
	Si (Cu-coated)	236	Spot-like gas deposition; 570 mAh/g at 1000 cycles
	FeSi/Si	230	Influence of mechanical grinding
	Si (Ru-coated)	235	Punctiform gas deposition; 570 mAh/g at 1000 cycles
	Si (Ni-, Ni-Sn-, Ni-P-coated)	229	Punctiform gas deposition; 790 mAh/g at 1000 cycles (Ni-P)
	Si (Ni-P-coated)	233	Point-like gas deposition; 780 mAh/g at 1000 cycles
	Si (Ni and Cu-coated)	231	Punctiform gas deposition
	TiO ₂ /Si	232	Point-like gas deposition; 710 mAh/g at 900 cycles
	Mg ₂ Ge	248, 249	Punctiform gas deposition
	Mg ₂ Ge/Si		
	LaSi ₂ /Si		
Cathode	Graphite		per 300 cycles
	Fe ₂ O ₃	238	Film Thickness: 300 nm
	LiCoO ₂ (LCO)	227	Full cell setup by AD
	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (NMC)	243	Discharge cap. 152 mAh/g at 20 cycles
	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	244	
Electrolyte	LiMn ₂ O ₄	11	79% of initial discharge cap. after 500 cycles
	LiFePO ₄ (C-coated)	240	Thickness 1 μm; Full cell test
		242	Thickness 0.75 μm
		241	SSB: AD-LFP/LLZO/Li metal
	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃ (LATP)	227	Full cell setup by AD
		245	σ_{bulk} : 3.62·10 ⁻³ S/cm; σ_{total} : 1.12·10 ⁻⁶ S/cm
	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃ (LAGP)	246	Thickness of 10 μm; Effect of annealing on conductivity, $\sigma_{\text{as-dep}}$: 8.49·10 ⁻⁹ S/cm, $\sigma_{750^\circ\text{C}}$: 1.16·10 ⁻⁴ S/cm
	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	247	Film thickness LLZO: 20 μm; SSB: AD-LFP/AD-LLZO/Li metal

Liイオン電池応用

	Material	Ref.	Comment
Oxidation resist./buffer layers (BL)	(La,Sr)MnO ₃ (LSM)	183	Interconnect (IC) oxidation resist., 10 μm, ASR _{800 °C, 100h} : 20.6 mΩ·cm ²
		184	IC oxidation resist., 10 μm, ASR _{800 °C, 1000h} : 10.4 mΩ·cm ²
	YSZ-LSM	98	IC oxidation resist., 2~6 μm, various powder mixtures
	(La,Sr)(Co,Fe)O _{3-δ} (LSCF)	183	IC oxidation resist., 10 μm, ASR _{800 °C, 100h} : 11.7 mΩ·cm ²
	MnCo ₂ O ₄	185	IC oxidation resist., 3 μm, ASR _{800 °C, 1000h} : 13.4 mΩ·cm ²
	LaNiO ₃	181	IC oxidation resist., 5 μm, ASR _{800 °C, 1000h} : 7.34 mΩ·cm ²
	(Gd,Ce)O _{2-δ} (GDC)-Gd ₂ O ₃	27	Diffusion barrier, YSZ GDC-Gd ₂ O ₃ LSCF-GDC (E BL C), MPD _{750 °C} : 1.74 W/cm ²
Interconnect (IC)	(La,Sr)CrO ₃ (LSC)	28	20 μm, cylindrical cell
Cathode (C)	LSM-YSZ	92	35 μm, Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ-PVDF (A E AD-C), MPD _{600 °C} : 0.14 W/cm ²
	LSCF	222	Ni-GDC LSGMC LSCF (A AD-E AD-C), MPD _{750 °C} : 0.9 W/cm ² ; diff. annealing temp.
Electrolyte (E)			GDC YSZ LSCF (Support BL A AD-E AD-C), MPD _{750 °C} : 0.71 W/cm ²
	LSCF-GDC	21	25 μm, Ni-GDC LSGMC LSCF-GDC (A AD-E AD-C)
	Sc-stabilized ZrO ₂ (ScSZ)	28	8 μm, gas leakage test
	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ} (SDC)	223	1.5 μm, Ni SDC LSCF (A AD-E C), MPD _{700 °C} : 0.34 W/cm ²
	(La,Sr)(Ga,Mg,Co)O _{3-δ} (LSGMC)	222	Ni-GDC LSGMC LSCF (A AD-E AD-C), MPD _{750 °C} : 0.9 W/cm ² ; diff. annealing temp.
		21	7 μm, Ni-GDC LSGMC LSCF-GDC (A AD-E AD-C), MPD _{650 °C} : 0.39 W/cm ²
	YSZ	221	7.5 μm, Ni-YSZ YSZ LSCF (A AD-YSZ AD-LSCF), diff. annealing temp./atm., gas-tightness-test
		220	(La,Sr)TiO ₃ diff. barrier, full cell setup: Fe-Cr LST Ni-GDC YSZ LSCF (Support BL A AD-E AD-C), MPD _{750 °C} : 0.71 W/cm ²
	Gd-doped CeO ₂ (GDC)	19	AD and oxygen ion conductivity
	Y-doped BaZrO ₃ (BZY)	219	BSZY20, Protonic ceramic fuel cell, diff. powder synthesis, MPD _{700 °C} : 0.18 W/cm ²

固体酸化物型燃料電池応用

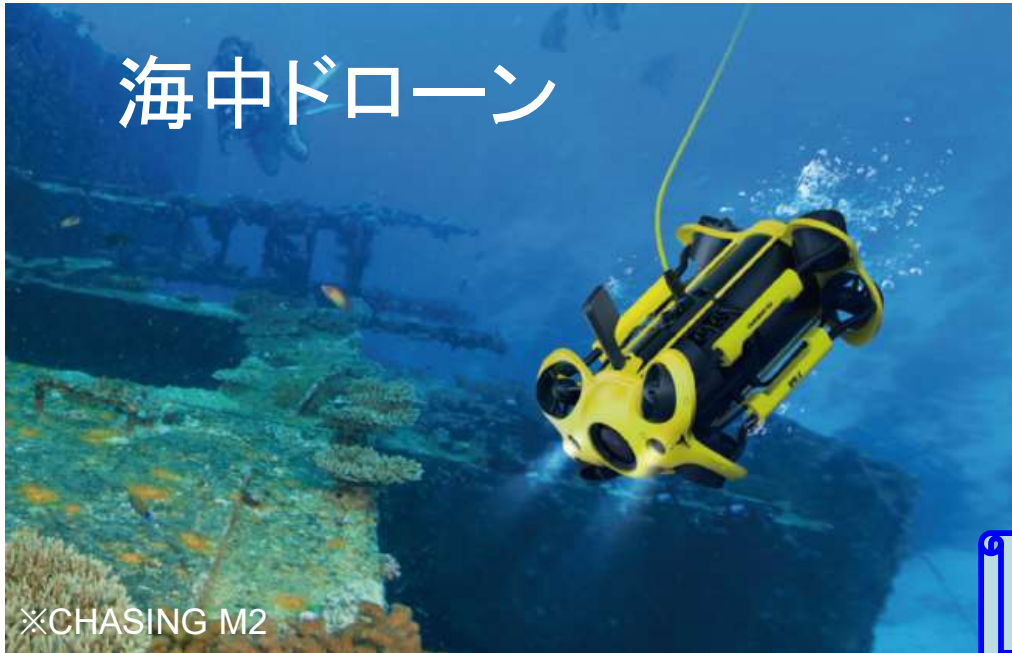
D. Hanft et al., J. Ceram. Sci. Tech., 6 (2015) 147.

高容量・高エネルギー密度化・安全性向上
(全固体・薄膜化)

高耐久・低コスト化

モビリティ関連技術への 樹脂・金属部材へのセラミックコーティング

AD法の最大メリット
⇒常温成膜



※CHASING M2

https://drone-mugen.com/wp-content/uploads/2022/03/m2_img006.jpg



※KDDIスマートドローン

https://kddi.smartdrone.co.jp/wp-content/uploads/2023/01/img_01-3.png

水中ドローン部材の耐食性向上

https://m.media-amazon.com/images/I/61t5wOIYvKL._AC_UF1000,1000_QL80_.jpg



摺動部材の
耐摩耗性向上

樹脂ベアリングへの
コーティング
etc.



https://www.chukoh.co.jp/wp-content/uploads/2022/09/bearing_size.jpg

- ・その他、皆さまからのご提案をお待ちしています
- ・受託成膜（お試し成膜試験）も受け付けております

基本情報・事業内容・問い合わせ先

名称 一般財団法人ファインセラミックスセンター

略称 J F C C

設立 1985年



所在地 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号

職員数 93名（うち研究・技術職68名） 8月1日現在

研究所 材料技術研究所、ナノ構造研究所

URL <https://www.jfcc.or.jp/>

概要 ファインセラミックスを主とした無機材料に関する研究・試験・評価

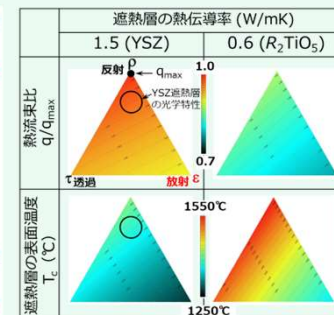
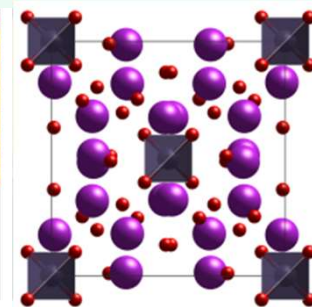
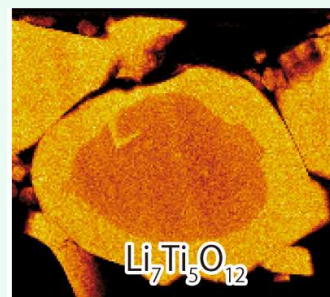
主な事業内容

- ・受託研究、共同研究
- ・政府プロジェクトの共同提案/実施
- ・試験評価、機器利用
- ・標準物質の頒布（リファサーモ）
- ・研究成果発表会、技術セミナーの開催

本日の発表内容に関するお問い合わせ
材料技術研究所 高信頼性材料グループ
田中 誠 m_tanaka@jfcc.or.jp

主な研究キーワード

カーボンニュートラル、次世代電池、計算材料設計、
次世代半導体材料、機能性コーティング、ガス分離膜



主な保有装置

透過電子顕微鏡（TEM）9台、高温XRD、XPS、
電波吸収特性測定装置、高温雰囲気炉



主な試験評価項目

機械特性、熱物性、微構造解析
高温電気抵抗、サンプル試作



研究内容の詳細と問い合わせはwebサイトで
【J F C C】と検索ください

謝辞

本講演に関して以下の方々にご協力及び有益なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

横浜国大：長谷川誠教授

名古屋工業大学：神谷庄司教授

近畿大学：穴戸信之准教授

JFCC：川島直樹主任技師、北岡諭副所長

横江大作上級技師、加藤丈晴主席研究員

早川一幸上級技師

ご清聴ありがとうございました

